Oxydationen von sauren Estern zweibasischer Säuren mit Kaliumpersulfat

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Jules Fridolin Heer
aus Glarus und Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1936

Oxydationen von sauren Estern zweibasischer Säuren mit Kaliumpersulfat

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Jules Fridolin Heer
aus Glarus und Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Fr. Fichter* und *H. Rupe*.

Basel, den 12. Dezember 1935.

Prof. Dr. *A. Portmann*,
Dekan.

Herrn *Jules Fridolin Heer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 12. Dezember 1935 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Oxydationen von sauren Estern zweibasischer Säuren mit Kaliumpersulfat

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Anorg. Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVIII, Fasciculus Tertius und Quintus und Volumen XIX Fasciculus Primus.

DEM ANDENKEN MEINES LIEBEN VATERS
GEWIDMET

Die Oxydation von Malonsäure-monoäthylester (Malonäthylestersäure) mit Kaliumpersulfat.

1. Einleitung.

Kürzlich[1]) wurde am Beispiel des Adipinsäure-monoäthyl-esters gezeigt, dass die Elektrosynthese der zweibasischen Säuren von *Alexander Crum Brown* und *James Walker*[2]) durch die intermediäre Bildung eines Peroxyds an der Anode erklärt werden kann, indem einerseits bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Adipinäthylestersäure unter hoher Stromdichte und unter guter Kühlung ein organisches Peroxyd nachgewiesen wurde, und indem andererseits das auf chemischem Wege dargestellte Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthyl-ester beim thermischen Zerfall Sebacinsäure-diäthylester lieferte.

Im Zusammenhang mit jenen Versuchen erbringen wir nun den Nachweis[3]), dass die Elektrosynthese von *Brown* und *Walker* genau wie die von *H. Kolbe* auf einem Oxydationsvorgang beruht, insofern sie durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Monoäthylestersäure ohne Schwierigkeit nachzuahmen ist.

2. Einwirkung von Kaliumpersulfat auf malonäthylestersaures Kalium.

a) Kohlendioxydbestimmungen. Die Grundlage für die folgenden Versuche bildet die Oxydationsgleichung (1).

$$\underset{\substack{\text{Mol.-Gew.}\\170{,}1586}}{2\,C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2\cdot COOK} + \underset{\substack{\text{Mol.-Gew.}\\270{,}33}}{K_2S_2O_8} = \begin{matrix} C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2 \\ | \\ C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,K_2SO_4 + 2\,CO_2 \qquad (1)$$

In der Annahme, eine hohe Ausbeute an Kohlendioxyd verbürge auch eine hohe Ausbeute an Bernsteinsäure-ester, ermittelten wir zunächst die besten Bedingungen für die Bildung von Kohlendioxyd und fanden, dass erst bei Anwendung des Vierfachen der nach Gleichung (1) berechneten Menge an Persulfat die Kohlendioxydausbeute annähernd der Theorie entspricht, wie folgende zwei Versuche zeigen:

---

[1]) *Fr. Fichter* und *Hans Buess*, Helv. **18**, 445 (1935).
[2]) A. **261**, 107 (1891); **274**, 41 (1893).
[3]) Eine erste Notiz hierüber siehe Bl. [5] **I**, 1594 (1934).

	CO_2 ber.	CO_2 gef.	in % d. Theorie
1,7 g $C_5H_7O_4K$[1]) (0,01 Mol), 2,7 g $K_2S_2O_8$ (0,01 Mol), 20 cm³ H_2O,	0,44	0,264	60,0
1,7 g $C_5H_7O_4K$ (0,01 Mol), 5,4 g $K_2S_2O_8$ (0,02 Mol), 20 cm³ H_2O,	0,44	0,410	93,2

Der Verlauf eines derartigen Versuchs gestaltet sich folgendermassen: die Mischung wird in einem 50 cm³ fassenden Rundkolben auf dem Wasserbad erwärmt; es tritt heftige Gasentwicklung ein, unter Abscheidung von etwas Öl und unter Auftreten des Geruchs nach Essigsäure und Essigester. Die Hauptreaktion beansprucht 25—30 Minuten; erwärmt man länger, so tritt Gelb- bis Braunfärbung ein.

Um die letzten Anteile an Kohlendioxyd zu gewinnen, wird zum Schluss ein kohlendioxydfreier Luftstrom durchgesaugt.

b) Nachweis der Bernsteinsäure. Die bei einem Versuch mit 17 g malonäthylestersaurem Kalium, 54 g Kaliumpersulfat und 150 cm³ Wasser gewonnene Lösung samt dem Öl wurde mit Kaliumhydroxyd verseift, dann mit konz. Salzsäure kräftig angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, wobei die Essigsäure entwich. Die trockene Salzmasse gab, im *Soxhlet*-Apparat mit Äther extrahiert, 2,9 g noch etwas schmieriges Produkt. Darin wurde durch Erhitzen auf 130—135° die vorhandene Malonsäure zerstört; der braune Rückstand lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser und schliesslich aus Essigester Bernsteinsäure vom Smp. 182,5°.

4,175; 4,620 mg Subst. gaben 6,260; 6,905 mg CO_2 und 1,85; 2,215 mg H_2O

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,66 H 5,12%

Gef. „ 40,88; 40,76 „ 4,96; 5,36%

Der braune Begleitkörper lässt sich aus der wässrigen Lösung durch vorsichtige Fällung mit Bleiacetat herausschaffen, was die Reindarstellung der Bernsteinsäure, die bei richtig gewählter Verdünnung in Lösung bleibt, wesentlich erleichtert.

c) Bestimmung der Ausbeute an Bernsteinsäure. In einer Reihe von Versuchen wurde das Kohlendioxyd, die Essigsäure und die Bernsteinsäure bestimmt. Wir geben zwei Beispiele wieder: das theoretische Maximum an Bernsteinsäure wäre 2,951 g aus 8,5 g malonäthylestersaurem Kalium.

$C_5H_7O_4K$ g	$K_2S_2O_8$ g	H_2O cm³	CO_2 g	% der Theorie	$C_2H_4O_2$ g	% der Theorie	$C_4H_6O_4$ g	% der Theorie
8,5 (0,05 Mol)	27 (0,1 Mol)	75	1,828	83,1	1,57	52,3	0,5[2])	16,9
8,5 (0,05 Mol)	27 (0,1 Mol)	75	1,933	87,8	1,72	57,3	0,35	11,8

[1]) Dargestellt nach *Freund*, B. **17**, 780 (1884). [2]) Noch braun gefärbt.

Es sei im Anhang an diese Messungen erwähnt, dass in den bei der Oxydation entweichenden Gasen neben dem Hauptbestandteil Kohlendioxyd auch Kohlenoxyd und Methan stecken. Das ist nicht verwunderlich; es lässt sich bei der heftigen Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumäthylmalonat nicht verhindern, dass ein ziemlich grosser Teil des Ausgangsmaterials unter Bildung von Essigsäure zerfällt, und diese liefert nach *F. Fichter* und *L. Panizzon*[1]) bei der Oxydation mit Persulfat unter anderem die eben genannten Gase.

3. Nachweis von Bernsteinsäure-diäthylester bei der Oxydation von Kalium-äthylmalonat mit Kaliumpersulfat.

Das Charakteristische an der Elektrosynthese von *A. C. Brown* und *J. Walker* ist die Abscheidung der synthetischen zweibasischen Säuren als unlösliche Ester:

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2\cdot COOH \\ C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2\cdot COOH \end{matrix} + O\ (\text{an der Anode}) = \begin{matrix} C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2 \\ | \\ C_2H_5\cdot OOC\cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2O \quad (2)$$

Wollen wir also die Elektrosynthese auf chemischem Weg nachahmen, so müssen wir bestrebt sein, die Bernsteinsäure als Diäthylester zu fassen, worauf bei den Versuchen des Abschnitts 2 nicht geachtet wurde.

Ein 300 cm³ fassender Dreihalskolben trägt im mittleren Hals ein Rührwerk mit Quecksilberverschluss. Der eine seitliche Tubulus dient zur Einführung der Reagentien, der andere enthält ein weites, nach unten führendes Gasableitungsrohr, an das sich ein wasserdurchflossener Schlangenkühler anschliesst, der in einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Vorlage mündet.

Der Ansatz, 17 g malonäthylestersaures Kalium (0,1 Mol), 54 g Kaliumpersulfat (0,2 Mol) und 150 cm³ Wasser entspricht den Mengenverhältnissen im Abschnitt c) des 2. Kapitels, unter Verdoppelung der Gewichte. Es wurde nur 25 Minuten lang erhitzt, wobei die Mischung farblos blieb.

In der gekühlten Vorlage sammelten sich etwa 3 cm³ Flüssigkeit, bestehend aus Wasser und einer Esterschicht, deren Geruch die Gegenwart von Essigester verriet. Mit Hilfe von Äther wurden 0,95 g neutrales Estergemisch herausgeholt, das bei der Destillation bei 76° wenige Tropfen Essigsäure-äthylester übergehen liess, worauf unter 13 mm Druck 0,35 g einer Fraktion vom Sdp. ca. 95° folgten. Diese gaben beim Verseifen mit Kaliumhydroxyd 0,211 g rein weisse Bernsteinsäure vom Smp. 183°, an Stelle der berechneten Menge von 0,237 g (Ausbeute 88,2%); die höher siedende Esterfraktion war damit als Bernsteinsäure-diäthylester charakterisiert. Mit dem Nachweis desselben ist der oben aufgestellten Forderung

[1]) Helv. **15**, 996 (1932).

Genüge geleistet und der volle Parallelismus zwischen dem elektrochemischen und dem chemischen Versuch hergestellt.

Um die Gesamtausbeute an Bernsteinsäure-diäthylester zu bestimmen, wurde in den folgenden Versuchen nicht nur das Öl in der Vorlage berücksichtigt, sondern auch die in der Oxydationslösung schwimmenden Öltropfen herausgeholt; denn der schwerflüchtige Bernsteinsäure-diäthylester geht nicht restlos innerhalb 25 Minuten mit der Kohlendioxydentwicklung und dem Wasserdampf über. Unter Vernachlässigung des Essigesters gewannen wir in 3 Versuchen aus je 8,5 g malonäthylestersaurem Kalium (0,05 Mol) und 13,5 g Kaliumpersulfat (0,05 Mol) 0,49, 0,47 und 0,36 g reinen Bernsteinsäure-diäthylester, oder Ausbeuten von 11,27, 10,8 und 8,28% der Theorie.

Eine Bestimmung des Bernsteinsäure-diäthylesters und des Essigsäure-esters nebeneinander gelang auf titrimetrischem Wege.

Die aus der Vorlage und aus der Oxydationslösung gewonnenen Ester wurden in ätherischer Lösung durch Schütteln mit eiskalter Natriumcarbonatlösung entsäuert, getrocknet, von Äther befreit und mit gemessener überschüssiger n. Natronlauge verseift. Durch Rücktitration mit 0,1-n. Schwefelsäure wurde die für Bernsteinsäure-ester + Essigsäure-ester verbrauchte Natronlauge ermittelt, und nach kräftigem Ansäuern mit Schwefelsäure die Essigsäure aus dem Gemisch abdestilliert und im Destillat titriert: so ergibt sich die Menge der Bernsteinsäure.

8,5 g Kaliumäthylmalonat, 13,5 g Kaliumpersulfat, 50 cm^3 Wasser, 25 Minuten Reaktionsdauer. Gesamtverbrauch an n. NaOH 13,01 cm^3, für Essigsäure 5,83, für Bernsteinsäure 7,18 cm^3, entsprechend 0,4236 g oder 14,3% Ausbeute.

Ein Teil der Bernsteinsäure steckte aber noch als saurer Ester oder als freie Säure (infolge der verseifenden Wirkung der aus dem Kaliumpersulfat frei werdenden Schwefelsäure) in der Reaktionslösung. Sie wurde nach der Verseifung mit Kaliumhydroxyd durch kräftiges Ansäuern, Eindampfen zur Trockne und Extrahieren im *Soxhlet*-Apparat isoliert und wog nach der Reinigung 0,362 g, womit sich die Gesamtausbeute auf 0,7856 g oder 26,6% der Theorie erhöht.

Aus diesen und einer Reihe weiterer Versuche ergaben sich schliesslich im Mittel folgende Ausbeuten an den wichtigsten Reaktionsprodukten:

14,3% Bernsteinsäure-diäthylester; 12,3% Bernsteinsäure; 9,7% Essigsäure-äthylester; 8,1% Essigsäure; 26,9% unangegriffene Malonsäure, zusammen 71,3% (wobei weder die Gase Methan und Kohlenoxyd, noch die Verluste an schmierigen Stoffen beim Umkrystallisieren mit berücksichtigt sind).

Bezieht man die Ausbeuten auf die wirklich in Reaktion getretene Malonäthylestersäure, so erhöhen sie sich auf das 1,37-fache der angegebenen Werte oder also auf 19,6% Bernsteinsäure-diäthylester und 16,8% Bernsteinsäure, zusammen 36,4%. Beim elektrochemischen Versuch erreicht die Bernsteinsäure-ausbeute 60%.

4. Besprechung der Ergebnisse.

Es ist im vorigen Abschnitt gezeigt worden, dass bei der Oxydation von malonäthylestersaurem Kalium mit Kaliumpersulfat Bernsteinsäure-diäthylester entsteht und sich als Öl abscheidet, genau wie bei der Elektrolyse nach *Al. Crum Brown* und *J. Walker*, womit also bewiesen ist, dass auch jene Elektrolyse auf einer elektrochemischen Oxydation im engern Sinne und nicht auf einer simplen Entladung beruht.

Man wird nun vielleicht einwenden, dass bei der Oxydation von malonäthylestersaurem Kalium stets Essigsäure und Essigester entstehen, offenbar weil die Reaktionswärme dieselbe Abspaltung von Kohlendioxyd hervorruft, die schon von *Marguery*[1]) beim Erhitzen der Malonäthylestersäure auf 150° beobachtet wurde. Von der Essigsäure aber weiss man durch die Arbeiten von *C. Moritz* und *R. Wolffenstein*[2]) sowie von *Fr. Fichter* und *L. Panizzon*[3]), dass sie bei der Oxydation mit Persulfat Bernsteinsäure liefert.

Aber es besteht ein doppelter Unterschied zwischen der Versuchsanordnung jener Autoren und der unsrigen, insofern dort mit viel höherer Konzentration und mit viel längerer Zeit gearbeitet wurde.

Fichter und *Panizzon* erhielten aus 3 g Eisessig, 6,76 Kaliumpersulfat und 7,5 cm³ Wasser in 8 Stunden 0,2301 g Bernsteinsäure; *Moritz* und *Wolffenstein* aus 3 g (50 g[4])) Eisessig, 7,2 g (120 g) Kaliumpersulfat und 18 cm³ (300 cm³) Wasser in 8 Stunden 0,048 g (0,8 g) Bernsteinsäure.

Wir haben uns überzeugt, dass bei den von uns in den Versuchen mit Kaliumäthylmalonat gewählten Verdünnungen und Versuchsdauern aus 3 g Eisessig (entsprechend 8,5 $C_5H_7O_4K$), 27 g Kaliumpersulfat und 75 cm³ Wasser (10 mal so viel als *Fichter* und *Panizzon* anwandten) in 25 Minuten keine nachweisbare Menge von Bernsteinsäure gebildet wird, und kommen somit zum Schluss, die aus Kaliumäthylmalonat erhaltene Bernsteinsäure entstehe durch Oxydation des Estersalzes selbst und nicht auf dem Umweg über die Essigsäure.

Man sieht aus dem Vergleich der Versuche mit Essigsäure und mit Kaliumäthylmalonat sofort, dass das letztere viel leichter oxydiert wird. Die Bildung von Bernsteinsäure-diäthylester bei dieser Reaktion ist ein überzeugender Beweis für den Parallelismus der Oxydation durch Persulfat und derjenigen an der Anode, und damit ist die Synthese von *A. C. Brown* und *J. Walker* wie die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese als elektrochemische Oxydation gekennzeichnet.

---

[1]) Bl. [3] **33**, 544 (1905).
[2]) B. **42**, 2534 (1899).
[3]) Helv. **15**, 996 (1932).
[4]) Die Originalzahlen (in Klammern) sind umgerechnet auf 3 g Eisessig.

Stellt man sich einmal vor, die historische Entwicklung unserer Kenntnis über die Synthese der Bernsteinsäure aus Kaliumäthylmalonat hätte den umgekehrten Weg genommen, indem zuerst die Oxydation von malonäthylestersaurem Kalium mit Persulfat und erst hinterher die Elektrosynthese von *Brown* und *Walker* entdeckt worden wäre, so wäre sicher niemand auf den Gedanken verfallen, die einfache Entladung der Anionen für derartige Synthesen verantwortlich zu machen; ihre Erklärung als Oxydation durch besonders wirksame Mittel, wie das Persulfat oder die Platinanode, wäre jedermann als die natürlichste erschienen.

Die Oxydation von Dimethyl-malonsäure-monoäthylester (Dimethyl-malon-äthylestersäure) mit Kaliumpersulfat.

1. Einleitung.

Die Oxydation der Malon-äthylestersäure mit Kaliumpersulfat, welche zu Bernsteinsäure-ester führt, haben wir als eine Parallelreaktion zur Elektrosynthese von *A. C. Brown* und *J. Walker* aufgefasst. Daneben liesse sich die Möglichkeit diskutieren, dass die Oxydation nicht am Carboxyl der Malonestersäure, sondern an ihren Methylenwasserstoffen angreife. Um diesen Einwand zu entkräften, unterwarfen wir als zweites Beispiel den Halbester der Dimethyl-malonsäure der Oxydation mit Kaliumpersulfat, und erhielten, ganz analog wie *Brown* und *Walker*[1]) bei ihrer Elektrolyse, den Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylester.

2. Dimethyl-malonsäure-monoäthylester.

A. C. Brown und *J. Walker* haben die Estersäure nicht in reinem Zustand isoliert, sondern sich damit begnügt, den Diäthylester der Dimethyl-malonsäure in verdünnter kalter alkoholischer Lösung mit wenig alkoholischer Kalilauge langsam zu verseifen, und die nach dem Abdestillieren des Alkohols durch Zusatz von Wasser erhaltene Lösung des Kaliumsalzes der Estersäure, von dem sich der nicht verseifte Di-ester abgeschieden hatte, ohne weitere Reinigung zu elektrolysieren.

Dimethyl-malonsäure-diäthylester[2]): Malonsäure-diäthylester wurde zunächst mit einem Grammatom Natrium und 1 Mol Methyljodid monomethyliert, und dann in zweiter Stufe mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge von Natrium und Methyljodid bis zur neutralen Reaktion gekocht. Das erhaltene Öl wird nach Abdestillieren des Alkohols und nach Zusatz von Wasser in Petroläther aufgenommen und so oft mit methylalkoholisch-wässriger Kalilauge geschüttelt, bis der ungelöst bleibende dimethylierte Ester mit diazotierter Sulfanilsäure[3]) in alkalischer Lösung keine Rotfärbung mehr gibt. Sdp.$_{14\,mm}$ 86—87°.

5,080 mg Subst. gaben 10,730 mg CO_2 und 3,925 mg H_2O
4,660 mg Subst. gaben 9,825 mg CO_2 und 3,585 mg H_2O

$C_9H_{16}O_4$	Ber. C 57,45	H 8,51%
	Gef. „ 57,60; 57,49	„ 8,64; 8,60%

Die Elementaranalyse beweist viel weniger für die Reinheit des Esters als das Ausbleiben der Farbreaktion; eine Beimengung von Monomethyl-malonsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_4$ mit C 55,14 und H 8,10% würde selbst im Betrage von 10% den Kohlenstoffwert nur um 0,23% herunterdrücken.

[1]) A. **274**, 48 (1893).

[2]) Vgl. *E. Fischer, A. Dilthey*, B. **35**, 851 (1902); *A. Michael*, J. pr. [2] **72**, 546, 551 (1905). [3]) *Richard Meyer* und *P. Bock*, A. **347**, 94 (1906).

Dimethyl-malonsäure-monoäthylester: 150 g Dimethyl-malonsäure-diäthylester (0,8 Mol) wurde in 1,8 Liter 94-proz. Äthylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd (0,43 Mol) in 600 cm³ Alkohol versetzt, und zwei Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen; die alkalische Reaktion war dann verschwunden. Nun wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen; dabei schieden sich 85 g unverseifter Dimethyl-malonsäure-diäthylester ab, die einer neuen Halbverseifung unterworfen wurden, wonach noch 15 g unangegriffen blieben.

Die wässrigen Lösungen des Kaliumsalzes der Dimethyl-malonäthyl-estersäure wurden durch gründliche Extraktion mit Äther vom Reste unverseiften Di-esters befreit, dann unter Eiskühlung mit Phosphorsäure angesäuert, und der sich abscheidende Monoäthylester im Vakuum destilliert. Sdp.$_{0,5\,mm}$ 101—102°; Sdp.$_{0,05\,mm}$ 80°.

3,79 mg Subst. gaben 7,32 mg CO_2 und 2,71 mg H_2O
4,150 mg Subst. gaben 8,040 mg CO_2 und 2,975 mg H_2O
$C_7H_{12}O_4$ Ber. C 52,47 H 7,55%
Gef. „ 52,66; 52,83 „ 8,00; 8,02%

Die etwas zu hohen Werte deuten auf die Gegenwart von Dimethyl-malonsäure-diäthylester, der vermutlich jeweils bei der Destillation entsteht, nach

$$2\,(CH_3)_2C\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases} = (CH_3)_2C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + (CH_3)_2C\begin{cases}COO\cdot C_2H_5\\COO\cdot C_2H_5\end{cases}$$

3. Oxydation des Kaliumsalzes des Dimethyl-malonsäure-mono-äthylesters mit Kaliumpersulfat.

5 Portionen von je ca. 8 g Dimethyl-malonsäure-monoäthylester wurden zuerst mit 1,5-n. KOH genau neutralisiert, dann auf 50 cm³ aufgefüllt und nach Zugabe von 13,5 g Kaliumpersulfat 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das entwickelte Kohlendioxyd zur Wägung kam. Der Berechnung wurde die Gleichung

$$2\,(CH_3)_2C\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases} + O = (CH_3)_2C(COO\cdot C_2H_5) - (H_5C_2\cdot OOC)C(CH_3)_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$

zu Grunde gelegt.

		CO_2 ber.	CO_2 gef.	in % d. Theor.
8,22 g Estersäure (0,051 Mol), 13,5 $K_2S_2O_8$ (0,05 Mol), 50 H_2O		2,26	1,08	47,8
8,31 g „ (0,052 Mol), 13,5 „ (0,05 Mol), 50 H_2O		2,28	1,12	49,1
7,47 g „ (0,047 Mol), 13,5 „ (0,05 Mol), 50 H_2O		2,05	1,08	52,7

Während der Oxydation schied sich ein Öl ab, von dem nach Verarbeitung von 39,5 g Dimethyl-malonsäure-monoäthylester ungefähr 12 g gewonnen wurden; darin steckten 0,9 g Dimethyl-malon-

säure-diäthylester und 6,8 g höher siedender Ester, von dem die Hauptmenge unter 14 mm Druck bei 110° überging.

4,979 mg Subst. gaben 11,400 mg CO_2 und 4,250 mg H_2O
5,879 mg Subst. gaben 13,470 mg CO_2 und 4,950 mg H_2O
$C_{12}H_{22}O_4$ Ber. C 62,56 H 9,63%
Gef. „ 62,44; 62,48 „ 9,55; 9,44%

Es liegt offenbar Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylester (Sdp. 218—220°) vor. Die erhaltenen 6,8 g des synthetischen Esters entsprechen einer Ausbeute von 23,9%.

Die Verseifung des Esters mit 50-proz. Schwefelsäure ergab Tetramethyl-bernsteinsäure, deren Schmelzpunkt wegen der leicht eintretenden Bildung von Anhydrid schwankend gefunden wird[1]). Wir lösten die erst erhaltenen Krystalle in Natronlauge und schieden sie durch vorsichtiges Ansäuern wieder ab. Smp. 188,5°.

3,975 mg Subst. gaben 8,140 mg CO_2 und 2,940 mg H_2O
4,290 mg Subst. gaben 8,770 mg CO_2 und 3,180 mg H_2O
$C_8H_{14}O_4$ Ber. C 55,14 H 8,10%
Gef. „ 55,84; 55,75 „ 8,27; 8,29%

Die zu hohen Kohlenstoffwerte kommen vielleicht von einer Verunreinigung durch das Anhydrid; darum stellten wir durch Erhitzen mit Anilin nach *K. Auwers* und *J. A. Gardner*[2]) ein anhydrisches Derivat, das Phenyl-imid der Tetramethyl-bernsteinsäure dar; Smp. 88° nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser.

4,751 mg Subst. gaben 12,685 mg CO_2 und 3,070 mg H_2O
4,739 mg Subst. gaben 12,645 mg CO_2 und 3,170 mg H_2O
2,678 mg Subst. gaben 0,150 cm³ N_2 (21°, 762 mm)
2,798 mg Subst. gaben 0,156 cm³ N_2 (22°, 762 mm)
$C_{14}H_{17}O_2N$ Ber. C 72,68 H 7,41 N 6,06%
Gef. „ 72,82; 72,77 „ 7,23; 7,48 „ 6,52; 6,47%

Ist somit durch die vorstehenden Beobachtungen und Analysen die Entstehung des Diäthylesters der Tetramethyl-bernsteinsäure bei der Oxydation des Dimethyl-malonsäure-monoäthylesters bewiesen, so muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass sie nicht ohne die Bildung von Nebenprodukten verläuft; eines derselben scheidet sich aus der Oxydationsflüssigkeit beim Ansäuern als zähes Öl ab, das in Äther kaum löslich war.

Ein anderes Nebenprodukt besteht aus niedriger, bei 108—111° siedenden Estern, durch deren Verseifung als Hauptprodukt Isobuttersäure neben wenig Methacrylsäure erhalten wurde. *A. C. Brown* und *J. Walker* gewannen bei der Elektrosynthese des Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylesters als Nebenprodukt ebenfalls Methacrylsäure-ester. Die Bildung der Isobuttersäure-ester in unserm Versuch entspricht derjenigen von Essigsäure-ester bei der Oxydation von Malonestersäure mit Persulfat[3]).

[1]) *Auwers, V. Meyer*, B. **23**, 300 (1890). [2]) B. **23**, 3624 (1890).
[3]) Helv. **18**, 706 (1935).

4. Oxydation von Isobuttersäure und Isobuttersäure-ester mit Kaliumpersulfat.

Genau so wie nach *C. Moritz* und *R. Wolffenstein*[1]) sowie nach *F. Fichter* und *L. Panizzon*[2]) aus Essigsäure durch Oxydation mit Kaliumpersulfat Bernsteinsäure entsteht, so bildet sich auch aus Isobuttersäure sowie aus Isobuttersäure-ester Tetramethyl-bernsteinsäure, doch sind die Ausbeuten viel geringer, als wenn man von Dimethyl-malonsäure-monoäthylester ausgeht.

Kaliumisobutyrat und Kaliumpersulfat: 3 Ansätze mit je 22 g (0,25 Mol) neutralisierter Isobuttersäure in 250 cm³ Lösung und 130 g Kaliumpersulfat (0,489 Mol) wurden am Rückflusskühler erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung, und schliesslich die Tetramethyl-bernsteinsäure durch Destillation mit Wasserdampf isoliert. Die Ausbeuten betrugen 0,72, 0,90 und 0,85 g oder 3,3, 4,1 und 3,9% der Theorie. Smp. 190,5°.

Bei dieser Oxydation entweichen auch Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd, und zwar fanden wir nach Entfernung des Kohlendioxyds rund 2 Volumina Propylen, 1 Volumen Propan und 2 Volumina Kohlenoxyd. Die Gesamtmenge dieser Gase entsprach rund 3,5% des Kohlenstoffgehaltes der Isobuttersäure.

Das Propylen haben wir durch Überführung in 1,2-Dibrom-propan, Sdp. 140°, charakterisiert.

0,1343 g Subst. gaben 0,2492 g AgBr
0,1700 g Subst. gaben 0,3154 g AgBr
$C_3H_6Br_2$ Ber. Br 79,17 Gef. Br 78,94; 78,94%

Die Bildung von Propylen bei der Oxydation von Kaliumisobutyrat mit Kaliumpersulfat entspricht der Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs bei der Elektrolyse von Isobutyraten.

Isobuttersäure-äthylester und Kaliumpersulfat. Je 14,5 g Isobuttersäure-äthylester (0,124 Mol) und 80 g Kaliumpersulfat (0,296 Mol) in 100 cm³ Lösung ergaben in 30—60 Minuten 0,50 bis 0,55 g Tetramethyl-bernsteinsäure-ester, wobei 4,1 bis 5,1 g Isobuttersäure-ester unangegriffen blieben. Die Ausbeute erreicht somit bis zu 5,25% der Theorie.

Die Versuche mit Isobuttersäure und Isobuttersäure-ester zeigen an einem neuen Fall[3]), dass die Synthese zweibasischer Säuren durch wirksame Oxydationsmittel auf viel breiterer Grundlage gelingt, als die elektro-chemischen Versuche von *A. C. Brown* und *J. Walker* vermuten lassen. Nicht nur die sauren Ester der zweibasischen Säuren, sondern auch die um ein Kohlendioxyd ärmeren einbasischen Säuren oder deren Ester lassen sich durch Kaliumpersulfat zusammenschweissen.

---

[1]) B. **42**, 2534 (1899). [2]) Helv. **15**, 996 (1932).

[3]) Vgl. Oxydation der Essigsäure, Helv. **15**, 996 (1932); der Propionsäure, Helv. **16**, 338 (1933).

Diese Erkenntnis zwingt aber durchaus nicht zum Schluss, dass der Weg vom sauren Ester der Dimethyl-malonsäure zum Ester der Tetramethyl-bernsteinsäure über den Isobuttersäure-ester führe; denn wenn der Dimethyl-malonsäure-monoäthylester zuerst Kohlendioxyd abspalten müsste, um in Isobuttersäure-ester überzugehen, der dann erst den Tetramethyl-bernsteinsäure-ester liefern würde, so wäre es schwer verständlich, dass aus dem Malonsäureabkömmling eine mindestens 4 mal so grosse Ausbeute gewonnen wird als aus dem Isobuttersäure-ester selbst.

Andrerseits ist zu betonen, dass zwar die beiden Bildungsreaktionen der Tetramethyl-bernsteinsäure dasselbe Ziel erreichen, dass sie aber auf verschiedenen Wegen verlaufen. Denn nach unserer an vielen Beispielen belegten Auffassung packt bei der Elektrosynthese nach *Kolbe* oder *Brown* und *Walker* und bei ihrer chemischen Nachahmung die Oxydation an der Carboxylgruppe an, während bei der Darstellung von Tetramethyl-bernsteinsäure aus Isobuttersäure das α-Wasserstoffatom im Spiele ist.

Wir erwarten von einem nächsten, in Angriff genommenen Beispiel, dem Bernsteinsäure-monoäthylester, weitere Aufklärung über diese Fragen.

Zusammenfassung.

1. Das Kaliumsalz des in reinem Zustand gewonnenen Dimethyl-malonsäure-mono-äthylesters wird durch Kaliumpersulfat unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylester oxydiert, mit einer Ausbeute von fast 24%.

2. Die Tetramethyl-bernsteinsäure wurde als solche und durch ihr Phenylimid charakterisiert.

3. Neben Tetramethyl-bernsteinsäure-ester bilden sich Isobuttersäure-ester und wenig Methacrylsäure-ester.

4. Isobuttersaures Kalium sowie Isobuttersäure-äthylester geben bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat unter anderem (Propan, Propylen, Kohlenoxyd) ebenfalls Tetramethyl-bernsteinsäure.

Die Oxydation von Monomethyl-malonsäure-monoäthylester und von Bernsteinsäure-monoäthylester mit Kaliumpersulfat.

1. Einleitung.

Für die Fortsetzung unserer Versuche über die Nachahmung der Elektrosynthese von *A. Crum Brown* und *J. Walker* durch Oxydation mit Kaliumpersulfat wählten wir den Methyl-malonsäure-monoäthylester und den Bernsteinsäure-monoäthylester (Bernstein-äthylestersäure) als Ausgangsprodukte. Der erste dieser sauren Ester gibt nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* bei der Elektrolyse die beiden stereoisomeren α,α'-Dimethyl-bernsteinsäuren[1]) (fumaroide und maleinoide Form), der zweite aber liefert Adipinsäure-ester[2]), neben Acrylsäure-ester und Propionsäure-ester. — Wenn nun bei der Oxydation des Bernsteinsäure-monoäthylesters mit Kaliumpersulfat ebenfalls Adipinsäure und Propionsäure auftraten, so ergab sich an diesem Beispiel im Gegensatz zu den bisher untersuchten die Möglichkeit, zu entscheiden, ob die Synthese der Adipinsäure durch Oxydation der Bernstein-äthylestersäure oder der Propionsäure zustande kommt. Denn von der Propionsäure wissen wir[3]), dass sie durch Kaliumpersulfat am α-Kohlenstoffatom oxydiert wird, wobei nicht Adipinsäure, sondern die mit ihr isomeren α,α'-Dimethyl-bernsteinsäuren entstehen, d. h. dieselben Säuren, die sich aus dem Monomethyl-malonsäure-monoäthylester durch Oxydation mit Kaliumpersulfat bilden (s. u.).

Es sei hier daran erinnert, dass durch frühere Untersuchungen von *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*[4]) über die Bildung von Adipinsäure durch Zersetzung der Succinperoxydsäure $HOOC—CH_2—CH_2—COO—OOC—CH_2—CH_2—COOH$ bereits bewiesen war, dass die Adipinsäure-synthese auf Oxydation beruht, während *Edwin Brunner*[5]) in unserem Laboratorium ganz analog zeigen konnte, dass die durch Elektrolyse einer Mischung von Kaliumacetat und Kaliummonoäthylsuccinat von *W. v. Miller* und *Hans Hofer*[6]) erzielte Synthese des Buttersäure-esters durch thermische Zersetzung des gemischten Peroxyds $CH_3—COO—OOC—CH_2—CH_2—COOH$ nachgeahmt werden kann.

---

[1]) A. **274**, 42 (1893).
[2]) A. **261**, 117 (1891).
[3]) *Fr. Fichter* und *H. E. Suenderhauf*, Helv. **16**, 338 (1933).
[4]) Am. **32**, 55 (1904).
[5]) Helv. **8**, 655 (1925).
[6]) B. **28**, 2427 (1895).

2. Oxydation von Kalium-äthyl-monomethyl-malonat mit Kaliumpersulfat.

Die Monomethyl-malonestersäure, aus dem Diäthylester durch vorsichtige Halbverseifung[1]) analog der Dimethyl-malonestersäure gewonnen, bildet ein farbloses Öl vom Sdp.$_{1\,mm}$ 111°.

4,860 mg Subst. gaben 8,645 mg CO_2 und 3,000 mg H_2O
4,951 mg Subst. gaben 8,745 mg CO_2 und 3,040 mg H_2O
$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,29 H 6,90%
Gef. „ 48,51; 48,17 „ 6,91; 6,87%

Je 14,6 g Monoäthylester (0,1 Mol) wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, auf 100 cm³ aufgefüllt, und nach Zusatz von 27 g Kaliumpersulfat (1 Mol $K_2S_2O_8$ auf 1 Mol $KC_6H_9O_4$) auf dem Wasserbad unter Rühren erwärmt. Die Kohlendioxydentwicklung setzte bald ein und verlief lebhaft; nach 30 Minuten war der Versuch beendet. Auf der Oberfläche der kaum gelbgefärbten Kaliumsulfatlösung hatten sich fast farblose Öltropfen abgeschieden, während in die Vorlage ein durch den Geruch leicht kenntliches Gemisch von Propionsäure-äthylester und Acrylsäure-äthylester übergegangen war.

Die verschiedenen Esterportionen (leicht flüchtige und schwer flüchtige Ester) wurden vereinigt und der fraktionierten Destillation, schliesslich im Vakuum unterworfen. Die niedrigeren Fraktionen, von denen *Crum Brown* und *Walker* nichts erwähnen, wurden bei Seite gelassen; unser Hauptaugenmerk war auf die synthetischen Ester gerichtet. Es konnten zwei Fraktionen unterschieden werden, vom Sdp.$_{16\,mm}$ 107—108° und vom Sdp.$_{16\,mm}$ 175—178°.

Die erste dieser Fraktionen ist ein Gemisch der isomeren α,α'-Dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester.

4,768 mg Subst. gaben 10,260 mg CO_2 und 3,830 mg H_2O
5,217 mg Subst. gaben 11,190 mg CO_2 und 4,070 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. C 59,37 H 8,97%
Gef. „ 58,70; 58,50 „ 8,99; 8,73%

Durch Verseifung wurde ein Säuregemisch gewonnen, aus dem die schwerer lösliche hochschmelzende fumaroide α,α'-Dimethyl-bernsteinsäure leicht zu isolieren war; Smp. 209° (bei raschem Erhitzen[2])).

5,324 mg Subst. gaben 9,625 mg CO_2 und 3,240 mg H_2O
5,115 mg Subst. gaben 9,255 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O
$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,29 H 6,90%
Gef. „ 49,30; 49,35 „ 6,81; 6,99%

Angesichts der Tatsache, dass am Beispiel der Monomethyl-malonestersäure der Einwand erhoben werden kann, die α,α'-Dimethyl-bernsteinsäuren entstammen der Oxydation der Propionsäure, haben wir die Versuche hier abgebrochen. Der oben erwähnte höher siedende Ester (der Analyse nach $C_{15}H_{26}O_6$) ergab bei der Verseifung eine amorphe Säure und wurde darum auch nicht weiter untersucht.

[1]) Vgl. Helv. **18**, 1277 (1935).
[2]) *Bone, Perkin,* Soc. **69**, 276 (1896); *Bone, Sprankling,* Soc. **75**, 857 (1899).

Die Oxydation von monomethyl-malonestersaurem Kalium mit Kaliumpersulfat lässt sich durch die Gleichung (1) darstellen,

$$2\,CH_3\cdot CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix} + O = 2\,CO_2 + H_2O + \begin{matrix}CH_3—CH—COOC_2H_5\\|\\CH_3—CH—COOC_2H_5\end{matrix} \qquad (1)$$

und entspricht völlig der von *A. Crum Brown* und *J. Walker* beschriebenen Elektrosynthese. Die Ausbeute belief sich auf 2,6 g reinen synthetischen Ester aus 43,8 g Monomethyl-malonsäure-monoäthylester und erreicht somit 8,6% der Theorie; dabei ist nicht berücksichtigt, dass viel unangegriffene Monomethyl-malonsäure zurückgewonnen wurde.

3. Oxydation von Kaliumäthylsuccinat mit Kaliumpersulfat.

Quant. Bestimmung der Produkte.

Die Bernstein-äthylestersäure wurde dargestellt durch Kochen von Bernsteinsäure-anhydrid mit Äthylalkohol. Aus 270 g Bernsteinsäure-anhydrid erhielten wir 23 g Bernsteinsäure-diäthylester, 303 g Bernsteinsäure-monoäthylester vom Sdp.$_{15\ mm}$ 147°, und 50 g Bernsteinsäure.

In einem mit Rührer und absteigendem Kühler versehenen Dreihalskolben wurden Portionen von je 7,3 g (0,05 Mol) Bernsteinsäure-monoäthylester mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, mit Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt und mit 13,5 g (0,05 Mol) Kaliumpersulfat 20 Minuten lang erwärmt. Das entweichende Kohlendioxyd wurde in Bariumhydroxydlösung aufgefangen, der letzte Rest wurde durch einen Luftstrom hinübergetrieben.

Die während der Oxydation entstehenden leicht flüchtigen Ester (Propionsäure-ester, Acrylsäure-ester) destillieren in die Vorlage, die höher siedenden Ester (Bernsteinsäure-ester, entstanden durch Disproportionierung des sauren Esters; Adipinsäure-ester; höher siedende Ester) schwimmen als zähe Öltropfen auf der Lösung. Diese Tropfen wurden mit Äther von der wässrigen Lösung getrennt, mit den flüchtigen Estern vereinigt und durch Schütteln mit kalter Natriumcarbonatlösung entsäuert: so gewannen wir die Gesamtmenge der Ester. Die Natriumcarbonatlösung wurde zu der mit Äther extrahierten Oxydationsflüssigkeit gegeben, und diese nach Zusatz von Kalilauge gekocht, um saure Ester zu verseifen. Darauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat titriert. Die Lösung wurde unter Zusatz von konz. Salzsäure eingedampft und die trockene Salzmasse mit Äther im *Soxhlet*-Apparat ausgezogen; so gewinnt man die unangegriffene Bernsteinsäure zurück.

Die neutralen Ester wurden mit einem abgemessenen Volumen 2-n. KOH verseift: Gesamtsäurezahl. Dann wurde nach dem Ansäuern die Propionsäure (+ Acrylsäure) abdestilliert und im Destillat titriert. Die Differenz des Laugeverbrauchs entspricht dann der Adipinsäure; doch kommt so ein zu hohes Ergebnis heraus, weil in den schwerflüchtigen Estern noch andere Säuren stecken (siehe unten).

Wir geben hier die Mittelzahlen aus vier Parallelversuchen.

Angewandte Bernsteinsäure (in Form des Monoäthylesters)	5,911 g
Zurückgewonnene Bernsteinsäure	3,024 g
Verbrauchte Bernsteinsäure	2,887 g

Erhalten: CO_2	1,277 g	(116,8%)
Adipinsäure und höher molekulare, nicht flüchtige Säuren	0,240 g	(13,4%)
Propionsäure (+ Acrylsäure)	0,993 g	(54,8%)

In Klammern sind die prozentualen Ausbeuten beigefügt, die sich für Adipinsäure bzw. ihren Ester nach der Gleichung (2)

$$\begin{matrix} C_2H_5OOC—CH_2—CH_2—COOH \\ C_2H_5OOC—CH_2—CH_2—COOH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_2H_5\cdot OOC—CH_2—CH_2 \\ | \\ C_2H_5\cdot OOC—CH_2—CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2O \quad (2)$$

berechnen; die wirkliche Ausbeute an Adipinsäure-ester ist aus den angeführten Gründen niedriger.

Für die Berechnung der Kohlendioxydausbeute diente die Annahme als Grundlage, dass im Sinne der Gleichung (2) auf 1 Mol Bernsteinsäure-monoäthylester 1 Mol Kohlendioxyd abgespalten wird; die erhaltene hohe Ausbeute beweist indes, dass noch andere Oxydationen nebenherlaufen.

Die Berechnung der Ausbeute an Propionsäure lässt sich auf Grund der allerdings eigentlich nur für Acrylsäure gültigen Gleichung (3)

$$C_2H_5OOC—CH_2—CH_2—COOH + O = C_2H_5OOC—CH = CH_2 + CO_2 + H_2O \quad (3)$$

durchführen; in unsern Versuchen entstand bedeutend mehr Propionsäure als Acrylsäure, wie dies übrigens auch *Bouveault* bei der Elektrolyse beobachtete. Wir haben bei analogen Oxydationsversuchen stets viel mehr gesättigte Verbindungen (Kohlenwasserstoffe bzw. Ester gesättigter Säuren) erhalten als wir erwarteten[1]).

4. Oxydation von Kaliumäthylsuccinat mit Kaliumpersulfat. Präparative Isolierung der Produkte.

Eine Abänderung der Mengenverhältnisse von Bernstein-äthylestersäure, Kaliumpersulfat und Wasser ergab keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an höher siedendem Ester; es entstanden davon ca. 2,5% des Ausgangsmaterials, oder, da ja nur 48,9% der Bernsteinsäure oxydiert werden, 7,4% der theoretischen Ausbeute.

Da nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* die Äthylestersäuren höhere Ausbeuten liefern als die Methylestersäuren[2]), so stellten wir Versuche mit Bernsteinsäure-monobutylester an, erhielten aber auch nur 2,35%.

Dass die Ausbeute bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat niedriger ausfällt als bei der elektrochemischen Oxydation liegt — abgesehen von der Verschiedenheit der Oxydationspotentiale — auch daran, dass die Wirkung des Persulfats sich erst in der Wärme entfaltet, wodurch die beim elektrochemischen Verfahren zurücktretenden Nebenwege der Oxydation begünstigt werden. Aber unsere Versuche sind ja nicht angestellt worden, um die Ausbeute der *Crum Brown*- und *Walker*'schen Reaktion zu verbessern, sondern um ihr Wesen als Oxydation zu ergründen.

Nach Verarbeitung von 300 g Bernsteinsäure-monoäthylester erhielten wir in einem Versuch 29,48 g leicht flüchtige Ester vom Sdp. 96—97° und 6,41 g höher (über 100° im Vakuum) siedende Ester; in einem zweiten Versuche lieferte dieselbe Menge Ausgangs-

[1]) Vgl. auch Helv. **18**, 449, Fussnote 1 (1935).
[2]) A. **261**, 119 (1891).

material 28,89 g leicht flüchtige Ester und 7,38 g höhersiedende Ester.

Neben den Estern erhält man bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse, wie oben geschildert, auch Säuren; um diese teilweise krystallisierten, teilweise zähflüssigen Gemische, die viel Bernsteinsäure enthalten, zu trennen, wurden sie verestert und wie die oben erhaltenen Ester der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

A. Niedrig siedende Ester; der Sdp. 96—97° sowohl als der Geruch entspricht dem eines Gemisches von viel Propionsäure-äthylester und wenig Acrylsäure-ester (Sdp. 101°).

Das durch Verseifung erhaltene Säuregemisch siedete bei 140° (760 mm), was ebensogut auf Propionsäure als auf Acrylsäure stimmt. Die Säuren addierten in Tetrachlorkohlenstofflösung Brom; beim Abdunsten der leichter flüchtigen Anteile im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd blieb aber nur wenig eines krystallisierten Säuredibromids zurück, woraus der Schluss gezogen werden muss, dass Acrylsäure nur in untergeordneter Menge entsteht.

B. Fraktion vom Sdp.$_{14\ mm}$ 123—125°.

3,985 mg Subst. gaben 8,725 mg CO_2 und 3,190 mg H_2O
4,580 mg Subst. gaben 10.020 mg CO_2 und 3,680 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. C 59,37 H 8,97%
Gef. „ 59,68; 59,66 „ 8,95; 8,98%

Es liegt demnach Adipinsäure-diäthylester vor; Sdp.$_{14\ mm}$ 130°, *Bouveault*[1]).

Durch Verseifung entstand Adipinsäure, Smp. 149°, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und dann aus Wasser.

4,387 mg Subst. gaben 7,905 mg CO_2 und 2,700 mg H_2O (0,010 mg Rückstand)
5,122 mg Subst. gaben 9,250 mg CO_2 und 3,150 mg H_2O (0,006 mg Rückstand)
$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,29 H 6,90%
Gef. „ 49,25; 49,31 „ 6,90; 6,89%

C. Auf den Adipinsäure-diäthylester folgten höher siedende Fraktionen, die sich namentlich in dem Estergemisch fanden, das aus dem Säuregemisch durch wiederholte Veresterung mit absolutem Äthylalkohol und Schwefelsäure gewonnen war; beim Destillieren zeigte sich nach dem Übergehen des Bernsteinsäure-esters und des Adipinsäure-esters ein starker Temperatursprung, und es folgte nun ein Ester vom Sdp.$_{0,08\ mm}$ 128—130°, der vielleicht dem von *Bouveault* bei der Elektrolyse gefundenen hochsiedenden Ester $C_{15}H_{26}O_6$ entspricht, Sdp.$_{10\ mm}$ 195—205°. Wir fanden indes eine andere Zusammensetzung, nämlich $C_{13}H_{22}O_6$

4,811 mg Subst. gaben 10,020 mg CO_2 und 3,380 mg H_2O
5,110 mg Subst. gaben 10,675 mg CO_2 und 3,620 mg H_2O
$C_{13}H_{22}O_6$ Ber. C 56,90 H 8,09%
Gef. „ 56,79; 56,96 „ 7,86; 7,93%

Die aus dem Ester gewonnene Säure krystallisierte nicht.

Die Trennung und Reindarstellung der verschiedenen Esterfraktionen bereitete grosse Schwierigkeiten, weil bei jeder Destillation Zersetzung eintrat und ein brauner Rückstand hinterblieb. Darum ist auch die Ausbeute an reinem Adipinsäure-ester und an reiner Adipinsäure recht klein.

[1]) Bl. [3] **29**, 1045 (1903).

5. *Besprechung der Ergebnisse.*

Wir haben nachgewiesen, dass die Kaliumsalze des Monomethyl-malonsäure-monoäthylesters und des Bernsteinsäure-monoäthylesters bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in ganz ähnlicher Weise reagieren wie bei der Elektrolyse nach *A. Crum Brown* und *J. Walker*, indem neben Propionsäure- und Acrylsäure-ester aus der erstgenannten Estersäure α,α'-Dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester, aus der zweitgenannten Adipinsäure-diäthylester entsteht. Diese Elektrosynthese ist also im Sinne der Gleichungen (1) und (2) als eine Oxydation aufzufassen. Die wichtige Nachprüfung der Elektrosynthese der Adipinsäure durch *Bouveault*[1]) stützt unsere Auffassung aufs Beste, denn er erhielt auf elektrolytischem Wege, wie wir, neben wenig Acrylsäure-ester viel Propionsäure-ester, dann Adipinsäure-ester und einen höher siedenden Ester, dem er die Formel $C_{15}H_{26}O_6$ zuteilte, und dessen Bildung ebenfalls als Oxydationsvorgang aufzufassen ist, nach

$$3\,C_6H_{10}O_4 + 2\,O = C_{15}H_{26}O_6 + 3\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (4)$$

unter Steigerung des Mengenverhältnisses von Sauerstoff zum Bernsteinsäure-monoäthylester[2]).

Den von *Bouveault* ausserdem isolierten β-Oxypropionsäure-äthylester, Sdp. 187°, dessen Bildung der elektrochemischen Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest* entspricht, haben wir nicht gefunden.

Die Ester der beiden α,α'-Dimethyl-bernsteinsäuren sieden niedriger als der Adipinsäure-ester; der Diäthylester der fumaroiden Säure bei 219,5°, der Diäthylester der maleinoiden Säure bei 221 bis 222° gegenüber Sdp. 245° des Diäthylesters der Adipinsäure.

Eine jenen Estern entsprechende Fraktion erhielten wir bei der Oxydation der Monomethyl-malonäthylestersäure, nicht aber bei der Oxydation der Bernstein-äthylestersäure; damit ist, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, der Beweis erbracht, dass die Oxydation durch das Persulfat am sauren Ester der zweibasischen Säure einhakt, und nicht an der einbasischen Propionsäure oder ihrem Ester.

Die Ausbeuten an zweibasischen synthetischen Säuren sind beim Persulfatverfahren durchweg schlechter als beim elektrochemischen, und nehmen mit steigendem Molekulargewicht des Ausgangsmaterials ab. Versuche zur Oxydation von Sebacinäthylestersäure mit Kaliumpersulfat haben bis jetzt keine nennenswerte Ausbeute am erwarteten Dekahexan-α,π-dicarbonsäure-ester gebracht.

---

[1]) Bl. [3] **29**, 1043 (1903).

[2]) Für die Formel $C_{13}H_{22}O_6$ lautet die Gleichung

$$3\,C_6H_{10}O_4 + 2\,O = C_{13}H_{22}O_6 + 3\,CO_2 + H_2O + C_2H_5\cdot OH$$

Zusammenfassung der Resultate.

I. Die Oxydationen der Kaliumsalze des sauren Malonsäure-äthylester, des sauren Monomethyl- und Dimethylmalonesters und des sauren Bernsteinsäure-äthyl(butyl)esters sind durchwegs bei 98—100° Temperatur durchgeführt worden.

II. Die Reaktion verlief unter heftiger Kohlendioxydentwicklung und war gewöhnlich nach 25—30 Minuten beendet. Längeres Erhitzen verursachte eine Gelb- bis Braunfärbung der Lösung und die Bildung der harzigen Nebenprodukte.

III. Die Ausbeute an synthetischem Produkt ist nicht so sehr abhängig von der Menge des Kaliumpersulfats, als von der Konzentration der Lösung. Zu starke Konzentration oder zu viel Kaliumpersulfat und zu langes Erhitzen haben eine weitgehende Zerstörung des sauren Esters und auch des synthetischen Produktes zur Folge.

IV. Um ein Maximum an synthetischem Produkt und ein Minimum an hochmolekularen, harzigen Nebenprodukten zu erreichen, erwies es sich am günstigsten unter folgenden Bedingungen zu arbeiten:

Ein Mol Estersalz in 1 Liter Lösung (also molare Lösung) wird mit einem Mol Kaliumpersulfat 25—30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Das sind natürlich nur Verhältniszahlen. Man arbeitet vorteilhaft mit kleineren Portionen ($^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Mol).

V. Die Reaktionslösung wird während der Oxydation durch das entstehende Kaliumbisulfat stark sauer. In diesem Umstand liegt eine Begrenzung für die Verwendung von Kaliumpersulfat (vgl. das Beispiel des Sebacinsäure-mono-äthylesters).

VI. Bei der Oxydation des Malonsäure-mono-äthylesters entstanden Bernsteinsäure-ester (20,59% der Theorie) und Essigester (6,48% der Theorie).

VII. Bei der Oxydation des Monomethyl-malonsäure-mono-äthylesters entstanden Dimethylbernsteinsäure-äthylester (8,6%) und Propionsäureester (3,84%).

VIII. Bei der Oxydation des Dimethylmalonsäure-mono-äthylesters entstanden Tetramethylbernsteinsäure-äthylester (23,94%) und Isobuttersäure-ester (6,78%).

IX. Bei der Oxydation der Isobuttersäure entstand Tetramethylbernsteinsäure (4,13%).

X. Bei der Oxydation des Isobuttersäure-äthylesters entstand Tetramethylbernsteinsäure-äthylester (3,48%).

XI. Bei der Oxydation des Bernsteinsäure-mono-äthylesters entstanden Adipinsäure-äthylester (1,10%) und Propionsäure-ester (13,89%).

XII. Die Oxydation des Sebacinsäure-mono-äthylesters scheiterte offenbar an der Schwerlöslichkeit des sauren Esters in Wasser.

XIII. Vergleicht man die hier angegebenen Resultate mit den entsprechenden Resultaten der elektrolytischen Versuche von *A. Crum Brown* und *J. Walker*, so erkennt man eine qualitative Übereinstimmung.

XIV. Dass die Ausbeute bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat niedriger ausfällt als bei der elektrochemischen Oxydation, liegt — abgesehen von der Verschiedenheit der Oxydationspotentiale — auch daran, dass die Wirkung des Persulfats sich erst in der Wärme entfaltet, wodurch die bei den elektrochemischen Verfahren zurücktretenden Nebenwege der Oxydation begründet werden. Aber unsere Versuche sind ja nicht angestellt worden, um die Ausbeute der *Crum Brown*- und *Walker*'schen Reaktion zu verbessern, sondern um ihr Wesen als Oxydation zu ergründen.

Curriculum vitae.

Am 4. März 1910 wurde ich, *Jules Fridolin Heer*, schweizerischer Staatsangehöriger, als Sohn des Fridolin Samuel Heer, Pfarrer, und dessen Gattin Wilhelmina Franziska geb. van Rossum-du Chattel in Glarus geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule in Luzern und Basel besuchte ich das humanistische Gymnasium in Basel und erwarb im Frühjahr 1929 das Maturitätszeugnis.

Meine Studien begann ich im Sommersemester 1929 in Basel an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Fr. Fichter und bestand im Frühjahr 1932 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Zum Studium der organischen Chemie besuchte ich die Universität in Birmingham. Dort arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Prof. Havorth (Präparate, Verbrennungen und Analysen). Im Frühjahr 1933 bestand ich bei Herrn Prof. Rupe in Basel das Vorexamen für organische Chemie. — Mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Fichter entstand, war ich vom Mai 1933 bis September 1935 beschäftigt. Vom 16. März 1934 bis zum 1. Oktober 1935 war ich an der Anstalt für anorganische Chemie als Unterrichtsassistent angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. Fischer, J. Ganz, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, K. Spiro, H. Veillon, W. Vischer, J. A. West, Zörnig. Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besondern Dank schulde ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Fichter, für die ausserordentlich wohlwollende Förderung meines Studiums und der vorliegenden Arbeit.